

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-182216
(P2003-182216A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl.
B 41 M 5/26

識別記号

F I
B 41 M 5/18

マーク一(参考)
101E 2H026

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-389061(P2001-389061)

(22)出願日 平成13年12月21日(2001.12.21)

(71)出願人 000122298
王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号
(72)発明者 渡辺 一生
兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
製紙株式会社尼崎研究センター内
(72)発明者 伊須 豊
兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
製紙株式会社尼崎研究センター内
F ターム(参考) 2H026 AA07 BB02 BB21 DD43 DD48
DD49 DD55 DD56 FF01 FF11
FF13 HH00

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【要約】

【課題】 画質、印字時の走行性に優れ、高い光沢度を有し、しかも耐熱性を有し、製造コストの安い感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、及び接着剤を主成分とする保護層を有する感熱記録体において、該保護層中に保護層全固形分に対し0.5～10重量%の滑剤を含有し、且つ感熱記録体の静発色開始温度が80℃以上であって、静発色開始温度より30℃低い温度以上で静発色開始温度以下の温度範囲に加熱された金属ロール面に保護層面が当たるようカレンダー処理されたことを特徴とする感熱記録体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、及び接着剤を主成分とする保護層を有する感熱記録体において、該保護層中に保護層全固形分に対し0.5～10重量%の滑剤を含有し、且つ感熱記録体の静発色開始温度が80℃以上であって、静発色開始温度より30℃低い温度以上で静発色開始温度以下の温度範囲に加熱された金属ロール面に保護層面が当たるようにカレンダー処理されたことを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】 保護層が、コア／シェル構造を有する樹脂粒子エマルションからなる接着剤を含む塗液を塗布乾燥して得られた層である請求項1に記載の感熱記録体。

【請求項3】 コア／シェル構造を有する樹脂粒子エマルションのシェル部の樹脂が、(メタ)アクリルアミド重合体または(メタ)アクリルアミドと共に重合可能な不飽和单量体とを共重合させて得られた共重合体である請求項1または2に記載の感熱記録体。

【請求項4】 滑剤が、ステアリン酸亜鉛、ステアリル磷酸亜鉛、ポリエチレンワックスから選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【請求項5】 感熱記録層と保護層の間に、ポリビニルアルコールを主成分とする中間層を設けた請求項1～4のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【請求項6】 金属ロール表面が、JIS B-0601に基づく表面粗さにおいて最大高さ(Ry)が1.0μm以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【請求項7】 感熱記録体の、JIS P-8142に基づく表面光沢度が90%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特に画質、光沢性及び印字時の走行性に優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱によるロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体は、比較的安価であり、記録機器がコンパクトで、その保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体として広く使用されている。

【0003】 感熱記録体の用途の拡大と共に、記録速度が早くなってきており、従来1インチ/second程度のスピードであったものが、4インチ/second以上となってきている。このような高スピードのプリンターに対応するするために、吸油性顔料を主体とする下塗り層を設け、感度、画質の向上をはかってきたが必ずしも満足の

いく結果が得られていない。また、高光沢を付与した高級感のある感熱記録体の需要が高まってきており、感熱記録体の製造方法として、感熱記録層上、または感熱記録層上に設けた保護層上に、紫外線または電子線硬化性樹脂が硬化された保護層を設けた感熱記録体がある。しかし、これらの方法では硬化設備(紫外線照射、電子線照射)にコストがかかる。また感熱記録層上に保護層塗料を塗布後、表面を金属ドラム面やフィルムのような平滑性の高い面に貼り付けて乾燥、剥離させる、所謂キャスト方式を利用して画質、光沢に優れた感熱記録体を得る方法(特開昭63-256483号公報、特開平10-217609号公報)が知られているが、金属ドラムの汚れが生じて画質が低下しやすく、また生産性に難点がある。

【0004】 一方、感熱記録体に対する要求品質において、最近ではコンビニエンスストア等の弁当、惣菜用ラベルとして光沢を有し、更に電子レンジで温められた時にもラベルの地肌部がかぶらない、耐熱性を有する感熱記録体に対する要求がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記従来技術に鑑み、画質、印字時の走行性に優れ、高い光沢度を有し、しかも耐熱性を有し、製造コストの安い感熱記録体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、支持体上に、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、及び接着剤を主成分とする保護層を有する感熱記録体において、該保護層中に保護層全固形分に対し0.5～10重量%の滑剤を含有し、且つ感熱記録体の静発色開始温度が80℃以上であって、静発色開始温度より30℃低い温度以上で静発色開始温度以下の温度範囲に加熱された金属ロール面に保護層面が当たるようにカレンダー処理されたことを特徴とする感熱記録体に関する。本発明は、保護層が、コア／シェル構造を有する樹脂粒子エマルションからなる接着剤を含む塗液を塗布乾燥して得られた層である感熱記録体に関する。本発明は、コア／シェル構造を有する樹脂粒子のシェル部の樹脂が、(メタ)アクリルアミド重合体または(メタ)アクリルアミドと共に重合可能な不飽和单量体とを共重合させて得られた共重合体である感熱記録体に関する。本発明は、滑剤が、ステアリン酸亜鉛、ステアリル磷酸亜鉛、ポリエチレンワックスから選ばれる少なくとも1種である感熱記録体に関する。本発明は、感熱層と保護層の間に、ポリビニルアルコールを主成分とする中間層を設けた感熱記録体に関する。本発明は、金属ロール表面が、JIS B-0601に基づく表面粗さにおいて最大高さ(Ry)が1.0μm以下である感熱記録体に関する。本発明は、JIS P-8142に基づく表面光沢度が90%以上である感熱記録体に関する。なお、本発明で規定する静発色開

始温度は、感熱記録体を熱傾斜計 (TOYOSÉIKI 社製、1. 5 kg/cm²、5秒) で発色させ、発色部のマクベス濃度計で測定した光学濃度が0. 15となる温度を表す。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、感熱記録体の静発色開始温度（光学濃度が0. 15となる温度）が80℃以上であることを特徴とするが、この品質は、電子レンジで温められた時にも地肌部がかぶらないための必須のものである。従って、感熱記録層を構成するロイコ染料、呈色剤、増感剤等は、静発色開始温度が80℃以上となるように選択し組み合せる必要がある。

【0008】感熱記録層に含有されるロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものが使用できる。ロイコ染料の具体例としては、例えば3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン等の青発色性染料、3-(N-エチル-N-p-トリアミノ)-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン等の緑発色性染料、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン等の赤発色性染料、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トライジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン等の黒発色性染料、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)タリド等の近赤外領域に吸収波長を有する染料等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0009】呈色剤の具体例としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等のフェノール性化合物、N-(p-トルエンスルホニル)カルバモイル酸-p-クミルフェニルエステル、N-(o-トリアミノ)-p-トルエンスルホニアミド、4, 4'-ビス(N-p-トルエンスルホニルアミノカボニルアミノ)ジフェニルメタン等の分子内に-SO₂ NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリアミルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0010】ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して1~10重量部、好ましくは1~5重量部程度の呈色剤が使用される。

【0011】感熱記録層には、記録像の保存安定性を高めるために保存性改良剤、および記録感度を高めるために増感剤を含有させることもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4-4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾール

ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0012】増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、テレタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトライジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トライジン、ジ(β-ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル等が例示される。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。これらの保存性改良剤および増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対して0.5~4重量部程度である。

【0013】感熱記録層は、一般に水を分散媒体とし、ロイコ染料、呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤などを共に、或いは別々にボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により平均粒子径が2μm以下となるように微分散した後、接着剤を添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体上に乾燥後の塗布量が2~10g/m²程度となるように塗布乾燥して形成される。

【0014】感熱記録層に使用される接着剤の具体例としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂等の水溶性接着剤、ポリウレタン系ラテックス、スチレン・ブタジエン系ラテックス等の水分散性接着剤等が挙げられる。接着剤の使用量としては、感熱記録層の全固形分に対して

5~30重量%程度である。

【0015】更に、感熱記録層には各種添加剤を含有することもできる。かかる添加剤としては、例えば一次粒子の平均粒子径が0.01~2.0μm程度の無定形シリカ、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成カオリン、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の界面活性剤類、消泡剤、増粘剤、pH調整剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0016】本発明の保護層は、主成分として接着剤を含有するが、かかる接着剤としては水性接着剤の使用が好ましい。水性接着剤としては、ポリビニルアルコールやコア/シェル構造を有する樹脂粒子エマルションがより好ましく、特にコア/シェル構造を有する樹脂粒子エマルションを用いるとカレンダー処理後の感熱記録体の表面光沢度が90%以上の高光沢な記録体が得られるため、もっとも好ましく用いられる。

【0017】ポリビニルアルコールの具体例としては、例えば完全(部分)ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。その重合度としては300~3000程度、ケン化度としては80以上のものが好ましく、各変性ポリビニルアルコールの変性度としては1~10モル%程度である。

【0018】また、コア/シェル構造を有する樹脂粒子エマルションとしては、公知の方法、例えば、特開平5-69665号公報に記載されている方法に従い、メタクリルアミドおよびアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種を、不飽和单量体の疎水性重合粒子(シード粒子)を核として、乳化重合することにより得られる。

【0019】以下、メタクリルアミドおよびアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種を「(メタ)アクリルアミド」という。同様に用語「(メタ)アクリル酸」は、メタクリル酸およびアクリル酸からなる群から選ばれた少なくとも一種を意味し、用語「(メタ)アクリロニトリル」はメタクリロニトリルおよびアクリロニトリルからなる群から選ばれた一種を意味する。

【0020】シード重合されたシェル部の樹脂中の(メタ)アクリルアミドの含有量としては、シード重合されたシェル部の樹脂100重量部に対して、50~100重量部であり、好ましくは70~100重量部である。

【0021】(メタ)アクリルアミドをシード重合させる際に、必要であれば、(メタ)アクリルアミドと共に重合が可能な他の不飽和单量体を併用することもできる。他の不飽和单量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリロニトリル、ステレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0022】シード粒子としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系のラテックス、ステレン-ブタジエン系ラテックス、ステレン-アクリル酸エステル系ラテックス等の各種公知のラテックス粒子が挙げられる。また、シード粒子中にも(メタ)アクリルアミドが共重合されていてもよい。シード粒子としては、もちろん、これらに限定されるものではなく、二種以上を併用してもよい。その際、シード粒子のT_gは、-10~+50℃程度であるのが好ましい。

【0023】なお、本発明の樹脂粒子エマルションの平均粒子径は特に制限はないが、好ましくは50~500nm、更に好ましくは70~300nmである。このような平均粒子径をもった樹脂粒子エマルションを製造するには、上記方法において、原料シード粒子の平均粒子径を調整すること、シード重合させるモノマーの使用量を調整してシェルの厚さを調整すること等の方法を適宜選択して行けばよい。

【0024】保護層に使用する滑剤としては以下のようなものが挙げられる。ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、ラウリルリン酸エステル、オレイルリン酸エステル、ステアリルリン酸エステル等のアルキルリン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル、モノラウリル酸ジグリセリル、ジラウリル酸ジグリセリル、モノラウリル酸テトラグリセリル、モノラウリル酸ヘキサグリセリル、モノラウリル酸デカグリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル、シリコーンオイル等、各種公知の材料が使用できる。特にその中でもステアリン酸亜鉛、ステアリル燐酸亜鉛、ポリエチレンワックスが、金属ロールとの貼り付きがなく、高平滑な面が得られるため最も好ましい。

【0025】保護層中に含有される滑剤の量は、保護層全固形分に対して0.5~1.0重量%が好ましく、0.5重量%未満の場合、感熱記録体は画質、印字時の走行

性に劣り、また、1.0重量%を越えると、光沢度に劣る。

【0026】保護層に特に耐水性を付与するため水性接着剤と反応する架橋剤を使用することができる。具体例としてはポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂が、最も好ましいがそれ以外にも各種公知の材料が使用でき、グリオキザール、ジアルデヒドデンプン等のジアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、メラミン樹脂、グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、多価カルボン酸ヒドラジド化合物、オキソゾリン、イソシアネート化合物、及び過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、ホウ酸、炭酸ジルコニウム塩化合物等の無機化合物を用いることができる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。架橋剤の使用量としては多過ぎると光沢度が低下する傾向にあるため保護層中の水性接着剤に対して1~3.0重量%の範囲内で用いるのが好ましい。

【0027】保護層には、本発明の所望の効果を損なわない限りにおいて、各種水性接着剤を併用することもできる。かかる水性接着剤としては、例えば酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、ステレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、ステレン・アクリル酸共重合体塩、ポリウレタン系ラテックス、ステレン・ブタジエン系ラテックス等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0028】保護層は、必要により添加剤を混合攪拌して調製された保護層用塗液を感熱記録層の表面に乾燥後の塗布量が0.5~5.0g/m²となるように塗布乾燥して形成される。

【0029】保護層用塗液中に含有し得る添加剤としては、上記の感熱記録層で述べた各種添加剤を使用することもできる。

【0030】カレンダーは金属ロール面の温度が高いほど高光沢が得られるが、静発色開始温度以上であると地肌部カブリが発生し、静発色開始温度より30℃を越える低い温度でカレンダー処理をおこなうと、目的とする画質、光沢度が得られない。

【0031】金属ロール表面は、JIS B-0601に基づく表面粗さにおいて最大高さ(Ry)が1.0μm以下であることが好ましく、1.0μmを越える金属ロールでカレンダー処理をおこなうと、画質、光沢度について少し劣る傾向にある。

【0032】感熱記録体の光沢度を向上させたり、記録部の耐薬品性を高めるために、感熱記録層と保護層との間

に、例えば成膜性を有する接着剤を主成分する中間層を設けることもできる。

【0033】中間層に含有される接着剤としては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、ステレンー無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共重合体塩、ステレン-アクリル酸共重合体塩、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等が挙げられる。特にその中でもカルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールから選ばれた少なくとも1種が架橋剤との反応性に優れ特に好ましい。

【0034】また、中間層には顔料を含有させることができ、かかる顔料としては上記の感熱記録層のところで述べたものが挙げられるが、顔料比率としては、中間層全固形分に対して、0~30重量%程度が好ましい。なお、顔料は2種以上を併用することも可能である。

【0035】感熱記録層、中間層及び保護層の形成方法については特に限定されず、例えばエアーナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、グラビアコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により感熱記録層用塗液を支持体の一方の面、または両面に塗布乾燥した後、更に中間層用塗液、保護層用塗液を順次感熱記録層上に塗布乾燥する等の方法で形成される。なお、支持体としては、紙（中性紙、酸性紙）、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着物等のうちから適宜選択して使用される。

【0036】なお、本発明の保護層におけるカレンダー処理以外に、例えば下塗り層、感熱層、中間層の各層形成後にそれぞれカレンダー処理をおこなってもよい。

【0037】本発明の感熱記録体は、支持体の感熱記録層と他方の面に粘着剤層、またはバリアー層を設ける、支持体と感熱記録層との間に有機または無機の顔料を主成分とした下塗り層を設ける、感熱記録体にミシン目を入れる等の感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の部および%は、特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0039】実施例1

①下塗り層用塗液の調製

焼成カオリン（商品名：アンシレックス、EC社製、吸油量110ml/100g）100部、ポリアクリル酸ナトリウムの40%水溶液1部、固体濃度48%のステレン-ブタジエン系ラテックス14部、ポリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度500）の10%水溶液50部および水200部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

【0040】②下塗り層の形成

下塗り層用塗液を64g/m²の中性紙（支持体）の片面側に乾燥後の塗布量が9g/m²となるように塗布乾燥して下塗り層を形成した。

【0041】③A液調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎した。

【0042】④B液調製

1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン20部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎した。

【0043】⑤C液調製

シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル10部、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎した。

【0044】⑥感熱記録層の形成。

A液25部、B液75部、C液50部、ポリビニルアルコールの10%水溶液100部、固体濃度50%のステレン-ブタジエン系ラテックス20部、および軽質炭酸カルシウム20部を混合攪拌して得た感熱記録層用塗液を、上記下塗り層上に乾燥後の塗布量が5g/m²となるように塗布乾燥して得られた感熱記録層は、静発色開始温度が、115℃であった。

【0045】⑦保護層の形成

固体濃度37%のシード重合されたラテックス（商品名：XFE3571（粒径0.3μm以下）、三井化学社製）250部、ステアリン酸亜鉛の40%分散液10部、架橋剤として固体濃度25%のポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂（商品名：WS547、日本PMC社製）20部、水56部を混合攪拌して得られた保護層塗液を調製し上記の感熱記録層上に、乾燥後の塗布量が4g/m²となるように塗布・乾燥して測定した静発色開始温度は、113℃であった。次に、JISB-0601に基づく表面粗さにおいて、最大高さ（Ry）が0.16μmの金属ロールの表面温度が100℃、線圧50kg/cm、スピード50m/分の条件で、保護層

面に金属ロールが接するようにカレンダー処理して静発色開始温度が112℃の感熱記録体を得た。

【0046】実施例2

実施例1の保護層においてステアリン酸亜鉛の代りに、ステアリル磷酸亜鉛を使用した以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0047】実施例3

実施例1の保護層においてステアリン酸亜鉛の代りに、ポリエチレンエマルジョンの40%分散液7.5部（商品名：ノブコートPEM-17、サンノブコ社製）を使用した以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0048】実施例4

実施例1の感熱層と保護層の間に下記中間層を1.0g設置する以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。アセトアセチル化ポリビニルアルコール（商品名：Z-100、日本合成化学社製、平均重合度450、ケン化度98%）の13%水溶液を中間層塗料とした。

【0049】実施例5

実施例1のカレンダーにおいて、温度を110℃にした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0050】実施例6

実施例1の感熱層において下記内容の材料に変更し、ロール温度を85℃とした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0051】D液調製

4-ヒドロキシ-4'-(イソプロポキシジフェニルスルホン)20部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎した。

【0052】感熱記録層の形成。

A液25部、D液50部、ポリビニルアルコールの10%水溶液100部、固体濃度50%のスチレン-ブタジエン系ラテックス20部、および軽質炭酸カルシウム50部を混合攪拌して得た感熱記録層用塗液を、上記下塗り層上に乾燥後の塗布量が5g/m²となるように塗布乾燥して得られた感熱記録層は静発色開始温度が90℃であった。

【0053】実施例7

実施例1において、金属ロール温度を90℃にした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0054】実施例8

実施例1の保護層塗料の調製において、以下の内容のを使用した以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】アセトアセチル化ポリビニルアルコール（商品名：Z-100、日本合成化学社製、平均重合度450、ケン化度98%）の10%水溶液650部、カオリソ（商品名：UW-90、EMC社製）30部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液17部、グリオキザール40%液2.5部を混合攪拌して得られた保護層塗液を

調製した。

【0056】実施例9

実施例8において、ロール温度を90℃にした以外は実施例8と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】実施例10

実施例1において、JIS B-0601に基づく表面粗さが、最大高さ（Ry）が1.5μmである金属ロールを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0058】実施例11

実施例10において、金属ロールの温度を90℃にした以外は実施例10と同様にして感熱記録体を得た。

【0059】実施例12

実施例8において、JIS B-0601に基づく表面粗さが、最大高さ（Ry）が1.5μmである金属ロールを使用した以外は、実施例8と同様にして感熱記録体を得た。

【0060】実施例13

実施例12において、金属ロールの温度を90℃にした以外は実施例12と同様にして感熱記録体を得た。

【0061】比較例1

実施例12において、金属ロールの温度を40℃にした以外は実施例12と同様にして感熱記録体を得た。

【0062】比較例2

実施例12において、金属ロールの温度を70℃にした以外は実施例12と同様にして感熱記録体を得た。

【0063】比較例3

実施例12において、金属ロールの温度を135℃にした以外は実施例12と同様にして感熱記録体を得た。

【0064】比較例4

実施例1において、金属ロールの温度を40℃にした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0065】比較例5

実施例1において、金属ロールの温度を70℃にした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0066】比較例6

実施例1において、金属ロールの温度を135℃にした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0067】比較例7

実施例12において、保護層塗料のステアリン酸亜鉛の30%水溶液を0部とした以外は実施例12と同様にして感熱記録体を得た。

【0068】比較例8

実施例12において、保護層塗料のステアリン酸亜鉛の30%水溶液を50部とした以外は実施例12と同様にして感熱記録体を得た。

【0069】比較例9

実施例1において、保護層塗料のステアリン酸亜鉛の30%水溶液を0部とした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0070】比較例10

実施例1において、保護層塗料のステアリン酸亜鉛の30%水溶液を50部とした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0071】比較例11

実施例6において、金属ロールの温度を30°Cにした以外は実施例6と同様にして感熱記録体を得た。

【0072】比較例12

実施例6において、金属ロールの温度を50°Cにした以外は実施例6と同様にして感熱記録体を得た。

【0073】比較例13

実施例6において、金属ロールの温度を100°Cにした以外は実施例6と同様にして感熱記録体を得た。

【0074】〔光沢度〕JIS P-8142に従って、75°入射角での光沢度を測定した。

【0075】〔画質〕感熱評価機（商品名：TH-PM D、大倉電気社製）を用い、印加エネルギー0.50mJ／ドットにて各感熱記録用粘着シートを発色させ、得られた記録部の画像を光学顕微鏡で観察して、ドット再現性を目視評価した。

◎：ドットを再現している。

○：ほぼドットを再現している。

△：ドットの一部が欠けているが、実用上の問題はない。

×：ドットのほとんどが欠けている。

【0076】〔白紙部地肌濃度〕得られた感熱記録体の地肌部濃度をマクベス濃度計で測定した。

【0077】〔走行性〕感熱評価機（商品名：TH-P MD、大倉電気社製）を用い、印加エネルギー0.50mJ／ドットにて各感熱記録用粘着シートを発色させ、印字を行った時の音および印字長で評価した。

○：特に問題ない。

×：走行時に大きな音がし、印字長も極端に短い。

【0078】〔耐油性〕感熱評価機で印字した面に、食用油を滴らし1日後、目視で保存性の評価を行った。

◎：全く変化がない。

○：ほとんど変化していない。

×：印字部が消色する。

【0079】

【表1】

| | 光沢度(%) | 画質 | 白色部 地肌濃度 | 走行性 | 耐油性 |
|-------|--------|----|-------------|-----|-----|
| 実施例1 | 96 | ◎ | 0.10 | ○ | ○ |
| 実施例2 | 96 | ◎ | 0.10 | ○ | ○ |
| 実施例3 | 96 | ◎ | 0.10 | ○ | ○ |
| 実施例4 | 97 | ◎ | 0.10 | ○ | ◎ |
| 実施例5 | 97 | ◎ | 0.14 | ○ | ○ |
| 実施例6 | 91 | ○ | 0.11 | ○ | ○ |
| 実施例7 | 84 | ○ | 0.09 | ○ | ○ |
| 実施例8 | 76 | ○ | 0.12 | ○ | ○ |
| 実施例9 | 67 | ○ | 0.10 | ○ | ○ |
| 実施例10 | 93 | ○ | 0.09 | ○ | ○ |
| 実施例11 | 81 | △ | 0.08 | ○ | ○ |
| 実施例12 | 65 | ○ | 0.11 | ○ | ○ |
| 実施例13 | 52 | △ | 0.10 | ○ | ○ |
| 比較例1 | 40 | × | 0.09 | ○ | ○ |
| 比較例2 | 49 | × | 0.10 | ○ | ○ |
| 比較例3 | 77 | ◎ | 0.36 | ○ | ○ |
| 比較例4 | 87 | × | 0.08 | ○ | ○ |
| 比較例5 | 89 | × | 0.08 | ○ | ○ |
| 比較例6 | 96 | ◎ | 0.85 | ○ | ○ |
| 比較例7 | 86 | × | 0.11 | × | ○ |
| 比較例8 | 63 | ○ | 0.11 | ○ | ○ |
| 比較例9 | 96 | × | 0.10 | × | ○ |
| 比較例10 | 85 | ◎ | 0.10 | ○ | ○ |
| 比較例11 | 82 | × | 0.09 | ○ | ○ |
| 比較例12 | 84 | × | 0.10 | ○ | ○ |
| 比較例13 | 81 | ○ | 0.29 | ○ | ○ |

【0080】

【発明の効果】表1から明らかのように、本発明の感熱

記録体は、画質、光沢性に優れ、かつ走行性に優れた感熱記録体を提供するものである。